

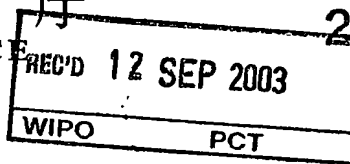
Rec'd PCT/PTO 21 JAN 2005

PCT/JP03/09315

10/521807

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE



23.07.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 7月24日
Date of Application:

出願番号 特願2002-215532
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2002-215532]

出願人 ダイキン工業株式会社
Applicant(s):

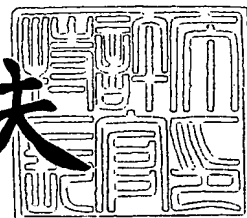
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月28日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3070033

【書類名】 特許願

【整理番号】 JP-13523

【提出日】 平成14年 7月24日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C08F 14/22

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 入江 正樹

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 徳野 敏

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 入江 貞成

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 西村 洋介

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 堀 義憲

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 岸根 充

【特許出願人】

【識別番号】 000002853

【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100065226

【弁理士】

【氏名又は名称】 朝日奈 宗太

【電話番号】 06-6943-8922

【選任した代理人】

【識別番号】 100098257

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐木 啓二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001627

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9806918

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 含フッ素ポリマーの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 反応槽内の反応系が気相部分を有し、重合時の圧力を4 MPa以上とする含フッ素ポリマーの製造方法において、
目的ポリマーのモノマー成分数を n (n は2以上の整数)、各モノマーの成分名を A_1 、 A_2 、 \dots A_n (枝番は下記各成分の含有率に対応する)、目的ポリマー組成の各モノマー成分の重量百分率を a_1 、 a_2 、 \dots a_n (%) (a は $\sum a = 100$ をみたす)、初期モノマー組成の各モノマー成分の重量百分率を a'_1 、 a'_2 、 \dots a'_n (%) (a' は $\sum a' = 100$ をみたし、 a'_1 、 a'_2 、 \dots a'_n は設定した重合条件によって一義的に定められる)、重合時気相モノマーの比重/目的ポリマーの比重を B としたときに、成分 A_1 、 A_2 、 \dots A_n の順に式：

$$(a_1 - a'_1 \times B) : (a_2 - a'_2 \times B) \cdots (a_n - a'_n \times B)$$

によって各モノマーの追加モノマー組成重量比を算出し、該追加モノマー組成重量比の追加モノマーを含有する追加モノマーを添加する含フッ素ポリマーの製造方法。

【請求項2】 前記含フッ素ポリマーがビニリデンフルオライドとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体からなり、ビニリデンフルオライド：ヘキサフルオロプロピレンがモル比で9：1～5：5である請求項1記載の含フッ素ポリマーの製造方法。

【請求項3】 請求項1または2記載の製造方法により得られた含フッ素ポリマー、加硫剤および加硫促進剤からなる含フッ素ポリマー組成物。

【請求項4】 前記含フッ素ポリマーが、121℃におけるムーニー粘度が15以下、および実質的にヨウ素を含まない含フッ素ポリマーであり、加硫したときの圧縮永久歪みが25%以下である請求項3記載の含フッ素ポリマー組成物。

【請求項5】 GPCで測定した重量平均分子量/数平均分子量が3.0以下である請求項3または4記載の含フッ素ポリマー組成物。

【請求項6】 請求項1または2記載の製造方法により得られ、121℃に

におけるムーニー粘度が15以下、および実質的にヨウ素を含まない含フッ素ポリマーからなる加工助剤。

【請求項7】 請求項6記載の加工助剤と、121℃におけるムーニー粘度が15以上である含フッ素ポリマーとからなる含フッ素ポリマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高圧での含フッ素エラストマー重合法において問題であった組成分布が実質的に発生しない製造方法に関する。さらに、この方法によって製造したポリマーであって、効率的に加硫でき、圧縮永久歪みが小さく、機械的特性にも優れた含フッ素加硫物を与える組成物に関する。さらに、組成分布が均一で、ムーニー粘度が極めて低い新規な含フッ素ポリマーおよびその製造法に関する。加えて、この低粘度ポリマーの加工助剤としての用途に関する。

【0002】

【従来の技術】

ビニリデンフルオライド (VdF) 系エラストマーとしては、これまで多くの組成のものが提案されている。そうしたVdF系エラストマーとしては、VdFとヘキサフルオロプロピレン (HFP) (VdF/HFP=60~15/40~85 (重量%)) との2元共重合体 (たとえば特公昭33-7394号公報) ; テトラフルオロエチレン (TFE) とVdFとHFPとからなり、TFEが3~35重量%であってVdF/HFPの重量比が2.33/1~0.667/1である3元共重合体 (たとえば特公昭36-3495号公報) ; テトラフルオロエチレン (TFE) とVdFとHFPとからなり、TFEが10~30重量%であってVdF/HFPの重量比が1.6/1.0~4.0/1.0である3元共重合体 (たとえば特公昭48-18957号公報) ; VdF57~61重量%とHFP27~31重量%とTFE10~14重量%からなる3元共重合体 (たとえば特開昭53-149291号公報) などが知られている。さらにVdF系の共重合体の製法としては、連鎖移動剤の存在下でVdFと、炭素原子と少なくとも同数のフッ素原子を含有する少なくとも1種の他のフッ素化エチレン性不飽和単

量体を含むVdF系エラストマーを製造するといった方法も提案されている（特開昭47-5944号公報）。

【0003】

ところで含フッ素エラストマーの成形加工は、一般的なゴムの加工装置を用いて行なわれる。すなわち、練りロールやニーダーによる混練り、押出機やカレンダーロール、プレス機などによる成形、プレスインジェクションなどによる一次加硫、最後にオープンによる二次加硫の順で通常行なわれる。

【0004】

ところが、前記含フッ素エラストマーだけでは混練時のロール加工性や圧縮成形時の離型性がわるく、金型汚れを十分に防止できず、またインジェクション成形時の流れ性がわるいなどの成形加工上の問題があった。そこで、これらの成形加工上の問題を解消するために分子量分布を広くすることが提案された（たとえば特開昭52-62391号公報、特開平4-209643号公報など）。

【0005】

しかし低分子量成分を増やすことで今度は耐圧縮永久歪み性が低下し、伸びや引張強度などの機械的強度、さらには耐溶剤性までもわるくなるという傾向が出てきた。さらに、従来知られていなかったほど低粘度のエラストマーを得る目的に対しては、より低分子量成分が増加するため、加硫物性はさらに低下することは容易に想像できた。

【0006】

このように耐圧縮永久歪み性や機械的特性などの物性と成形加工性とは相反する特性であると考えられており、現実には、物性と成形加工性とのバランスを取るために、用途に応じて重合体の分子量および分子量分布を調整したり、重合体末端の構造を変更したり、あるいはいずれかの特性を犠牲にしている。

【0007】

さらにOリングやガスケットなどのシール材用の含フッ素エラストマー組成物には、とくに低い圧縮永久歪みが求められ、さらに効率的な加硫性（速い加硫速度と高い架橋密度）が要求されている。圧縮永久歪みはシール性能を評価する際の重要なファクターであり、圧縮永久歪みが高いと短期間にシール能が喪失し

てしまう。加硫性は成形加工における生産性を大きく左右するファクターであり、要求される物性を満たす範囲で可能な限り加硫性が高いことが望まれている。また、とくにインジェクション成形では優れた流れ性が求められており、流れ性がわるいと金型への注入がしにくく必要以上に材料を使用しなければならなくなったり、また成形体の厚さが不均一になることもある。

【0008】

加硫性を効率化するために、従来から重合開始剤として使用される過硫酸アンモニウムに起因するイオン性末端（または酸末端）を極力減少させることが提案されている。たとえば重合開始剤に油溶性の有機過酸化物を用いたり（たとえば特開平6-302487号公報、特開平8-301940号公報）、フルオロアルキルスルフィネートと有機過酸化物とを組合せたりする方法（米国特許第5256745号明細書）がある。しかしこれらの方法では、加硫性以外の加工性の点で満足し得ない。

【0009】

加硫効率と耐圧縮永久歪み性を同時に向上させる方法として、ホスホネート化合物などを加硫促進剤として添加することが提案されている（特開昭62-54750号公報）。しかし、この方法でも加工性の向上が果たせないという問題が残る。

【0010】

さらに流れ性の改善は前述のように、分子量を低くすることで対応しようとしているが、やはり耐圧縮永久歪み性および加硫効率の点で不充分である。

【0011】

以上の問題を解決する目的で、WO01/34666において、ポリマーの分岐鎖が少なく、高温での重量変化が少ない含フッ素エラストマー、およびその製造方法が開示された。この方法によって加硫効率、成形加工性、成形物の圧縮永久歪みなどに優れた含フッ素エラストマーが得られるが、反面、開示された重合方法ではポリマーに組成分布を持つため、目的とは異なる組成の成分を含むという問題が発生していた。さらに、組成分布を一定の幅以下に抑制するためには、空間量を必要以上に確保する必要があり、品質安定性、生産性の点で問題があっ

た。組成分布が発生する原因は、高圧で重合した場合、空間部分に高濃度のモノマーが存在するため、重合の進行によって減少した空間分のモノマーが生成ポリマーに取りこまれるためと考えられる。

【0012】

従来技術では、重合の進行にともなってポリマー中のHFP濃度が増えていく現象に対応するため、あらかじめ初期モノマーのHFP濃度をより減らした組成とすることで、平均値として目的組成のポリマーを得ていた。しかし、この方法では、重合前後の気相組成が大きく変動するため、ポリマーの組成分布が発生するだけでなく、反応終了後の後重合によって不都合な成分のポリマーが発生しやすい欠点を有していた。また、初期モノマーが組成分布のバッファーも兼ねる重合であるため、一定量の気相量を確保する必要があるため、1バッチあたりのモノマーブロー量が多く、生産性に問題があった。

【0013】

一方、WO01/34666において極めて低粘度のエラストマーを製造するにあたっての思想は開示されておらず、とくに分子量分布 M_w/M_n をシャープにすることが重要である記述がないため、実質的に低粘度ポリマーの製造方法はこれまで知られていなかった。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、分岐鎖が少なくかつ高温での重量変化の少ない（熱分解や揮発が少ない）含フッ素ポリマーの製造方法であって、実質的に組成分布がない新規な製造方法を提供することにある。

【0015】

また本発明の別の目的は、前記製造方法を用いて、従来知られていないほど低粘度であるにもかかわらず加硫効率が高く、成形加工性に優れ、しかも圧縮永久歪みが低い加硫物を与える含フッ素ポリマーおよびその組成物を提供することにある。

【0016】

加えて、この低粘度ポリマーの加工助剤としての用途に関する。

【0017】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、反応槽内の反応系が気相部分を有し、重合時の圧力を 4 MPa 以上とする含フッ素ポリマーの製造方法において、目的ポリマーのモノマー成分数を n (n は 2 以上の整数)、各モノマーの成分名を A_1 、 A_2 、 \dots A_n (枝番は下記各成分の含有率に対応する)、目的ポリマー組成の各モノマー成分の重量百分率を a_1 、 a_2 、 \dots a_n (%) (a は $\sum a = 100$ をみたす)、初期モノマー組成の各モノマー成分の重量百分率を a'_1 、 a'_2 、 \dots a'_n (%) (a' は $\sum a' = 100$ をみたし、 a'_1 、 a'_2 、 \dots a'_n は設定した重合条件によって一義的に定められる)、重合時気相モノマーの比重/目的ポリマーの比重を B としたときに、成分 A_1 、 A_2 、 \dots A_n の順に式：

$$(a_1 - a'_1 \times B) : (a_2 - a'_2 \times B) \cdots (a_n - a'_n \times B)$$

によって各モノマーの追加モノマー組成重量比を算出し、該追加モノマー組成重量比の追加モノマーを含有する追加モノマーを添加する含フッ素ポリマーの製造方法に関する。

【0018】

前記含フッ素ポリマーがビニリデンフルオライドとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体からなり、ビニリデンフルオライド：ヘキサフルオロプロピレンがモル比で 9：1～5：5 であることが好ましい。

【0019】

また、前記製造方法により得られた含フッ素ポリマー、加硫剤および加硫促進剤からなる含フッ素ポリマー組成物に関する。

【0020】

前記含フッ素ポリマー組成物において、含フッ素ポリマーが、121℃におけるムーニー粘度が 15 以下、および実質的にヨウ素を含まない含フッ素ポリマーであり、加硫したときの圧縮永久歪みが 25% 以下であることが好ましい。

【0021】

前記含フッ素ポリマー組成物において、GPC で測定した重量平均分子量/数平均分子量が 3.0 以下であることが好ましい。

【0022】

また、前記製造方法により得られ、121℃におけるムーニー粘度が15以下、および実質的にヨウ素を含まない含フッ素ポリマーからなる加工助剤に関する。

【0023】

また、前記加工助剤と、121℃におけるムーニー粘度が15以上である含フッ素ポリマーとからなる含フッ素ポリマー組成物に関する。

【0024】

【発明の実施の形態】

本発明に使用する反応槽は、加圧下に重合を行なうので、耐圧容器を使用する。この反応槽内に乳化重合用の目的とするポリマーと同じ組成のポリマー粒子を含む水性媒体（通常は純水）を入れ、水相部分とする。反応槽はこの水相部分と気相部分とから構成されており、気相部分を窒素などで置換したのち重合性モノマーを導入する。ついで反応槽内、とくに水相部分を攪拌して重合性モノマーを気相部分から水相部分に供給する。水相部分に供給されたモノマーはポリマー粒子中に浸透し、ポリマー粒子内の重合性モノマー濃度を上げる。気相部分にモノマーを供給しつづけることにより、ポリマー粒子中のモノマー濃度が飽和状態となる（水相部分へのモノマー供給速度が平衡状態になるとも言える）ので、重合開始剤を投入して重合を開始する。

【0025】

重合を継続していくとモノマーが消費され、生成ポリマー粒子中のモノマー濃度が低下していくため、ポリマー中に常にモノマー（追加モノマー）を供給し続ける。本発明の製造法の特徴は、前記追加モノマーを特定の組成で追加する点にある。

【0026】

すなわち、下記の計算を行なうことにより、追加モノマーの組成重量比を決定し、供給する。

【0027】

記

- (1) 目的ポリマーのモノマー成分数を n とする (n は 2 以上の整数)
- (2) 各モノマーの成分名を A_1, A_2, \dots, A_n とする (枝番は下記各成分の含有率に対応する)
- (3) 目的ポリマー組成の各モノマー成分の重量百分率を a_1, a_2, \dots, a_n (%) とする (a は $\sum a = 100$ をみたす)
- (4) 初期モノマー組成の各モノマー成分の重量百分率を a'_1, a'_2, \dots, a'_n (%) とする (a' は $\sum a' = 100$ をみたし、 a'_1, a'_2, \dots, a'_n は設定した重合条件によって一義的に定められる)
- (5) 重合時気相モノマーの比重/目的ポリマーの比重 = B とする
- (6) 追加モノマー組成重量比は成分名 A_1, A_2, \dots, A_n の順にそれぞれ $(a_1 - a'_1 \times B) : (a_2 - a'_2 \times B) \dots (a_n - a'_n \times B)$ とする。

【0028】

ここで、モノマー成分数が 2 つの場合を例にあげる。

- (1) モノマー成分数 $n = 2$ である
- (2) モノマーの成分名を A_1, A_2 とする
- (3) 目的ポリマー組成の各モノマー成分の重量百分率を a_1, a_2 (%) とする
- (4) 初期モノマー組成の各モノマー成分の重量百分率を a'_1, a'_2 (%) とする
- (5) 重合時気相モノマーの比重/目的ポリマーの比重 = B とする
- (6) 追加モノマー $A : B$ の組成重量比は

$$A : B = (a_1 - a'_1 \times B) : (a_2 - a'_2 \times B)$$

となる。

【0029】

追加モノマーを前記の組成重量比とすることで、分岐鎖および高温での重量変化の少ない、実質的に組成分布が抑制されたポリマーを得ることができる。すなわち、後重合による物性劣化が少なく、任意の空間体積を設定できるなど生産性の高い条件による製造が可能で、さらに加硫物性の良好なポリマーを得ることが可能となる。

【0030】

本発明の製造法においては、重合時の圧力を4MPa以上とする。好ましくは5MPa以上、15MPa以下である。前記圧力が4MPaより低いとポリマー粒子中のモノマー濃度が飽和に達せず、重合速度が低下するだけでなく、目的のポリマーが得られにくい。また、モノマーの取扱いや、反応設備コストなどを考慮すると15MPa以下が好ましい。さらに、攪拌することが好ましい。こうすることによってポリマー粒子中のモノマー濃度 C_p を重合を通して高く維持できるからである。重合中の気相部分のモノマー濃度としては、前記のとおり1.0モル／リットル以上、好ましくは1.5モル／リットル以上、とくに好ましくは2.0モル／リットル以上に維持することが好ましい。

【0031】

攪拌手段としては、たとえばアンカー翼、タービン翼、傾斜翼なども使用できるが、モノマーの拡散とポリマーの分散安定性が良好な点からフルゾーンやマックスブレンドと呼ばれる大型翼による攪拌が好ましい。攪拌装置としては横型攪拌装置でも縦型攪拌装置でもよいが、モノマーの拡散が容易な点から横型攪拌装置が好ましい。

【0032】

重合温度はとくに制限はなく、重合開始剤の種類にしたがって最適な温度が採用される。ただ、高くなりすぎると気相部分でのモノマー密度が容易に低下してしまったり、ポリマーの分岐反応が生じ、目的とする共重合体を得られないことがある。好ましくは40～120℃、さらに好ましくは50～100℃とする。

【0033】

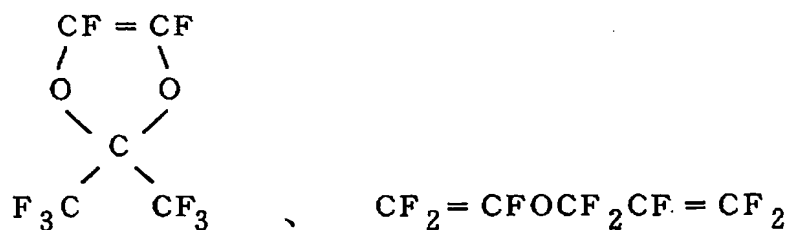
本発明のポリマーとしては、二種以上のフルオロオレフィンモノマーの共重合体、またはフルオロオレフィンモノマーと非フルオロオレフィンモノマーの共重合体などが採用できる。

【0034】

フルオロオレフィンモノマーとしては、テトラフルオロエチレン (TFE)、クロロトリフルオロエチレン (CTFE)、ヘキサフルオロプロピレン (HFP)、パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) (PAVE)、

【0035】

【化1】



【0036】

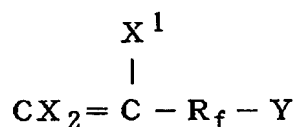
などのパーフルオロオレフィンモノマー；ビニリデンフルオライド（VdF）、トリフルオロエチレン、フッ化ビニル、トリフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、テトラフルオロプロピレン、ヘキサフルオロイソブテンなどの非パーフルオロオレフィンモノマーがあげられる。PAVEとしてはパーフルオロ（メチルビニルエーテル）（PMVE）、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）（PEVE）、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（PPVE）などがあげられる。

【0037】

また、官能基含有フルオロオレフィンモノマーも使用できる。官能基含有フルオロオレフィンとしては、たとえば式：

【0038】

【化2】



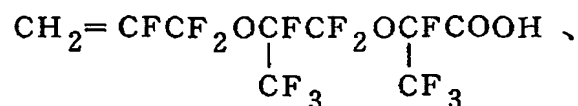
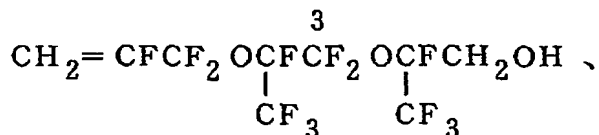
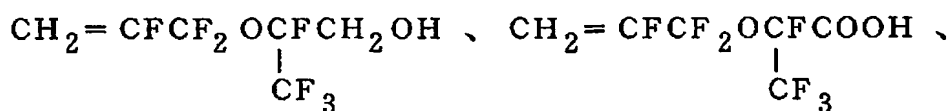
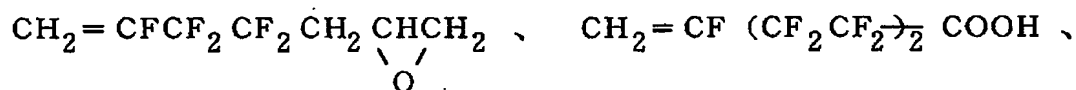
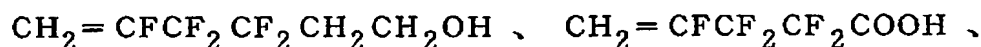
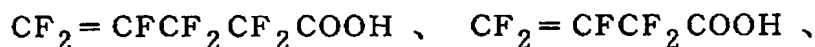
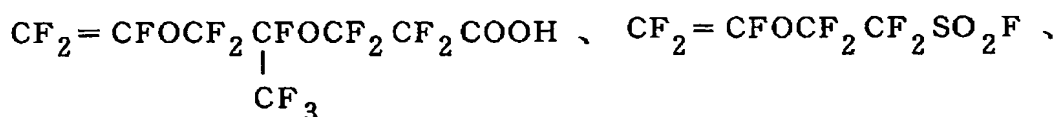
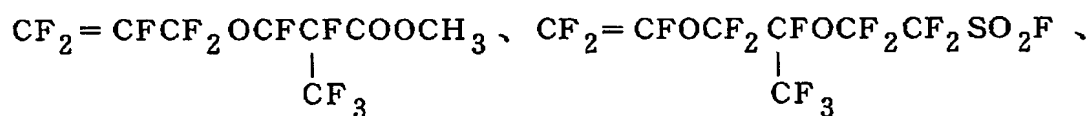
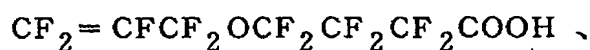
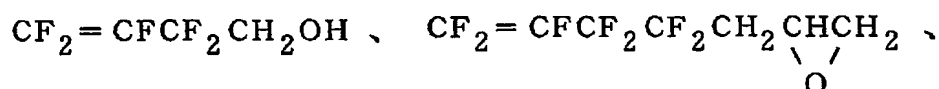
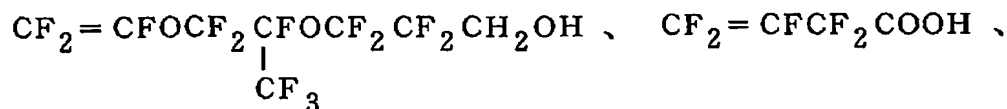
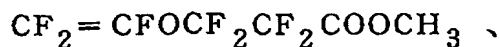
【0039】

（式中、Yは $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_2\text{F}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ （Mは水素、 NH_4 基またはアルカリ金属）、カルボン酸塩、カルボキシエステル基、エポキシ基またはニトリル基、Xおよび X^1 は同じかまたは異なりいずれも水素原子またはフッ素原子、 R_f は炭素数1～40の2価の含フッ素アルキレン基または炭素数1～40のエーテル結合を含有する2価の含フッ素アルキレン基を表わす）が

あげられ、具体例としては、たとえば

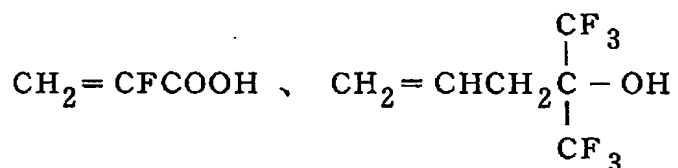
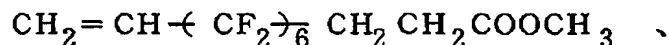
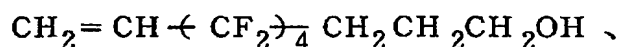
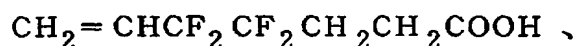
【 0 0 4 0 】

【化3】



【0041】

【化4】



【0042】

などがあげられる。

【0043】

そのほか、非パーフルオロオレフィンモノマーとしてヨウ素含有モノマー、たとえば特公平5-63482号公報や特開昭62-12734号公報に記載されているパーフルオロ（6，6-ジヒドロ-6-ヨード-3-オキサー-1-ヘキセン）、パーフルオロ（5-ヨード-3-オキサー-1-ペンテン）などのパーフルオロビニルエーテルのヨウ素化物も共重合できる。

【0044】

非フルオロオレフィンモノマーとしては、たとえばエチレン（ET）、プロピレン、ブテン、ペンテンなどの炭素数2～10の α -オレフィンモノマー；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテルなどのアルキル基が炭素数1～20のアルキルビニルエーテルなどがあげられる。なかでも、ビニリデンフルオリドとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体からなることが、含フッ素ポリマーを製造する目的において好ましい。

【0045】

また、このとき得られる含フッ素ポリマーの組成は、前記ビニリデンフルオリド：ヘキサフルオロプロピレンがモル比で9：1～5：5であることが好まし

く、とくに8.5:1.5~6:4であることが好ましい。前記ビニリデンフルオリドのモル比が9以上であると、ポリマーとしての弾性に乏しくなる傾向にある。また、前記モル比が5以下であると、低温性がわるくなる傾向にある。

【0046】

本発明の製造法において、重合開始剤として油溶性の過酸化物も使用できるが、これらの代表的な油溶性開始剤であるジイソプロピルパーオキシジカーボネート（IPP）やジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート（NPP）などのパーオキシカーボネート類は爆発などの危険性がある上、高価であり、しかも重合反応中に重合槽の壁面になどにスケールの付着を生じやすいという問題があるので、本発明においては、水溶性ラジカル重合開始剤を使用することが好ましい。水溶性ラジカル重合開始剤としては、たとえば過硫酸や過ホウ酸、過塩素酸、過リン酸、過炭酸のアンモニウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩などが好ましくあげられ、とくに過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムが好ましい。

【0047】

重合開始剤の添加量はとくに限定されないが、重合速度が著しく低下しない程度の量（たとえば数ppm対水濃度）以上を、重合の初期に一括して、または逐次的に、または連続して添加すればよい。上限は装置面から重合反応熱を除熱できる範囲である。好ましくは50~500ppmである。

【0048】

本発明の製造法において、さらに乳化剤、分子量調整剤、pH調整剤などを添加してもよい。分子量調整剤は、初期に一括して添加してもよいし、連続的または分割して添加してもよい。

【0049】

乳化剤としては、非イオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤などが使用でき、とくにたとえばパーフルオロオクタン酸アンモニウムなどのフッ素系のノニオン性界面活性剤が好ましい。添加量（対重合水）は、好ましくは50~5000ppmである。

【0050】

分子量調整剤としては、たとえばマロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、酢酸

メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、コハク酸ジメチルなどのエステル類のほか、イソペンタン、イソプロパノール、アセトン、各種メルカプタン、四塩化炭素、シクロヘキサン、モノヨードメタン、1-ヨードメタン、1-ヨード-n-プロパン、ヨウ化イソプロピル、ジヨードメタン、1, 2-ジヨードメタン、1, 3-ジヨード-n-プロパンなどがあげられる。

【0051】

そのほか緩衝剤などを適宜添加してもよいが、その量は本発明の効果を損なわない範囲とする。

【0052】

本発明の含フッ素ポリマー組成物は、こうした含フッ素ポリマーと加硫剤と加硫助剤とからなる。

【0053】

本発明で使用可能な加硫剤としては、採用する加硫系によって適宜選定すればよい。加硫系としてはポリアミン加硫系、ポリオール加硫系、パーオキサイド加硫系のいずれも採用できるが、とくにポリオール加硫系で加硫したときに本発明の効果が顕著に発揮できる。

【0054】

加硫剤としては、ポリオール加硫系ではたとえばビスフェノールAF、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ジアミノビスフェノールAFなどのポリヒドロキシ化合物が、パーオキサイド加硫系ではたとえば α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジクミルパーオキサイドなどの有機過酸化物が、ポリアミン加硫系ではたとえばヘキサメチレンジアミンカーバメート、N, N'-ジシンナミリデン-1, 6-ヘキサメチレンジアミンなどのポリアミン化合物があげられる。しかしこれらに限られるものではない。

【0055】

加硫剤の配合量はポリマー100重量部に対して0.01~10重量部であり、好ましくは0.1~5重量部である。加硫剤が、0.01重量部より少ないと、加硫度が不足するため、加硫物の性能が損なわれる傾向にあり、10重量部を

こえると、加硫密度が高くなりすぎるため加硫時間が長くなることに加え、経済的にも好ましくない傾向にある。

【0056】

加硫助剤としては、各種の4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩、環状アミン、1官能性アミン化合物など、通常エラストマーの加硫に使用される有機塩基が使用できる。具体例としては、たとえばテトラブチルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウム硫酸水素塩、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドなどの4級アンモニウム塩；ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド、トリブチルアリルホスホニウムクロリド、トリブチルー2-メトキシプロピルホスホニウムクロリド、ベンジルフエニル（ジメチルアミノ）ホスホニウムクロリドなどの4級ホスホニウム塩；ベンジルメチルアミン、ベンジルエタノールアミンなどの一官能性アミン；1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-ウンデケー-7-エンなどの環状アミンなどがあげられる。

【0057】

加硫助剤の配合量はポリマー100重量部に対して0.01～10重量部であり、好ましくは0.1～5.0重量部である。加硫助剤が、0.01重量部より少ないと、加硫時間が実用に耐えないほど長くなる傾向にあり、10重量部をこえると、加硫時間が速くなり過ぎることに加え、加硫物の圧縮永久歪も低下する傾向にある。

【0058】

さらに通常の添加剤である充填材、加工助剤、カーボンブラック、無機充填剤や、酸化マグネシウムのような金属酸化物、水酸化カルシウムのような金属水酸化物などを本発明の目的を損なわない限り使用してもよい。

【0059】

本発明の組成物の調製法および加硫法はとくに制限はなく、従来公知の方法が採用できる。

【0060】

また、本発明の組成物は、下記(1)～(3)を満たすことが好ましい。

(1) 使用する含フッ素ポリマーが、121℃におけるムーニー粘度が15以下であること。従来の含フッ素ポリマーは、非常に粘度が高いため専用の加工機が必要であったが、ムーニー粘度が15以下であれば、汎用の加工機が使用できる。

(2) さらに、使用する含フッ素ポリマーが、実質的にヨウ素を含まないこと。実質的にヨウ素を含まないとは、ポリマー中のヨウ素含有量が10ppm以下のことである。従来、ヨウ素を含む場合に重量平均分子量/数平均分子量が2.0以下のポリマーを容易に製造できることが知られているが、本発明によれば、ヨウ素を実質的に含まない場合においても、重量平均分子量/数平均分子量が3.0以下のポリマーを製造することができる。

(3) 下記標準配合および標準加硫条件で加硫したときの圧縮永久歪みが25%以下であること、さらには、12%以上、22%以下であることが好ましい。圧縮永久歪みが25%をこえるとシール性が低下し、連続使用可能温度が下がり、使用可能時間が短くなる傾向にある。

【0061】

記

(標準配合)

含フッ素ポリマー	100重量部
ビスフェノールAF	2.17重量部
ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド	0.43重量部
高活性酸化マグネシウム	3重量部
カーボンブラックMT-C	20重量部
水酸化カルシウム	6重量部

【0062】

(標準加硫条件)

混練方法	: ロール練り
プレス加硫	: 170℃で10分間
オープン加硫	: 230℃で24時間

【0063】

このような組成物とすることで、非常に低粘度であるにもかかわらず、加硫効率が高く、成形加工性に優れ、しかも圧縮永久歪みが低い加硫物を与えることができる。

【0064】

また、本発明の組成物は、GPCで測定した重量平均分子量／数平均分子量が3.0以下であることが好ましい。より好ましくは、2.8以下、1.2以上である。重量平均分子量／数平均分子量が3.0をこえると、とくに低分子量成分が原因で満足に加硫し難くなる傾向にある。なお、GPCで測定した重量平均分子量(Mw)は、20,000～600,000であることが好ましい。20,000より小さいと、加硫性が低下する傾向にあり、600,000をこえると、高粘度となるため通常の加工方法では成形しにくくなる傾向にある。

【0065】

また、前記製造方法により得られ、121℃におけるムーニー粘度が15以下、および実質的にヨウ素を含まない含フッ素ポリマーは、それ自身が良好な加硫性、加硫物性を示すため、ブレンドによる物性低下が極めて少ない点で、加工助剤として好ましく使用できる。

【0066】

また、本発明の他の組成物としては、前記加工助剤と、121℃におけるムーニー粘度が15以上である含フッ素ポリマーとからなることが、効果的にポリマーの粘度を低下させることができる点で好ましい。前記加工助剤は、組成物中に5重量%以上含有していることが好ましい。5重量%より少ないと、加工助剤としての効果を発揮しにくくなる傾向にある。

【0067】

【実施例】

評価法

<重量平均分子量(Mw) および数平均分子量(Mn)>

装置: HLC-8000 (東ソー(株)製)

カラム: TSK gel GMHXL-H 2本

TSK gel G3000H_{XL} 1本

TSK gel G2000H_{XL} 1本

検出器: 示差屈折率計

展開溶媒: テトラヒドロフラン

温度: 35℃

試料濃度: 0.2重量%

標準試料: 単分散ポリスチレン各種 ($M_w/M_n = 1.14$ (Max))

、TSK standard POLYSTYRENE (東ソー (株) 製)

【0068】

<ムーニー粘度>

ASTM-D1646およびJIS K6300に準拠して測定する。

測定機器: (株) 上島製作所製の自動ムーニー粘度計

ローター回転数: 2 rpm

測定温度: 121℃

【0069】

<圧縮永久歪み>

下記標準配合物を下記標準加硫条件で1次プレス加硫および2次オープン加硫してOリング (P-24) を作製し、JIS-K6301に準じて、1次プレス加硫後の圧縮永久歪みおよび2次オープン加硫後の圧縮永久歪み (CS) を測定する (25%加圧圧縮下に200℃で72時間保持したのち25℃の恒温室内に30分間放置した試料を測定)

【0070】

(標準配合)

含フッ素ポリマー	100重量部
ビスフェノールA F	2.17重量部
ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド	0.43重量部
高活性酸化マグネシウム	3重量部
カーボンブラックMT-C	20重量部
水酸化カルシウム	6重量部

【0071】

(標準加硫条件)

混練方法 : ロール練り

プレス加硫 : 170℃で10分間

オープン加硫 : 230℃で24時間

【0072】

<100%モジュラス (M100)>

前記標準配合物を前記標準加硫条件で1次プレス加硫および2次オープン加硫して厚さ2mmのシートとし、JIS-K6251に準じて測定する。

【0073】

<引張破断強度 (Tb) および引張破断伸び (Eb)>

前記標準配合物を前記標準加硫条件で1次プレス加硫および2次オープン加硫して厚さ2mmのシートとし、JIS-K6251に準じて測定する。

【0074】

<硬度 (Hs)>

前記標準配合物を前記標準加硫条件で1次プレス加硫および2次オープン加硫して厚さ2mmのシートとし、JIS-K6253に準じて測定する。

【0075】

<加硫特性>

前記1次プレス加硫時にJSR型キュラストメータII型、およびV型を用いて170℃における加硫曲線を求め、最低粘度 (ML)、加硫度 (MH)、誘導時間 (T₁₀) および最適加硫時間 (T₉₀) を求める。

【0076】

参考例1

(シードポリマー粒子の製造)

攪拌装置として電磁誘導式攪拌装置を有する内容積1.8リットルの重合槽に、純水720g、10重量%のパーフルオロオクタン酸アンモニウム水溶液290g、およびマロン酸ジエチル0.6gを仕込み、系内をチッ素ガスで充分置換したのち減圧した。この操作を3回繰返し、減圧状態でVdF20gとHFP5

1 g を仕込み、攪拌下に 80℃ まで昇温した。ついで、純水 0.6 g に溶解した過硫酸アンモニウム塩 (APS) 0.02 g をチッ素ガスにて圧入して重合を開始した。重合圧力を 2 MPa とし、重合時の圧力低下を補うために VdF/HFP 混合モノマー (78/22 (モル%)) を連続的に供給し、攪拌下に重合を行った。30 分後に攪拌を止め、モノマーを放出して重合を停止した。

【0077】

実施例 1

(含フッ素エラストマーの製造)

参考例 1 と同じ攪拌装置を有する内容積 1.8 リットルの重合槽に、純水 125.8 g、参考例 1 で製造したシードポリマー粒子の水性分散液 (濃度 16.3 重量%) 26.65 g、およびマロン酸ジエチル 4.91 g を仕込み、系内をチッ素ガスで充分置換したのち減圧した。この操作を 3 回繰返し、減圧状態で VdF 76 g と HFP 323 g を仕込み、攪拌下に 80℃ まで昇温した。ついで、純水 20 g に溶解した APS 0.195 g をチッ素ガスにて圧入して重合を開始し、以下 (a) および (b) の条件で重合を継続し、3 時間後に攪拌を止め、モノマーを放出して重合を停止した。

【0078】

重合開始前の気相部モノマー VdF/HFP 組成比 (モル) は 36/64、終了時は 38/62 であった。

【0079】

(a) 気相部分のモノマーの合計濃度を 6 モル/リットルに維持するために VdF/HFP (95/5 モル%) モノマー混合物を連続的に供給し、気相部分の圧力を 6 MPa (絶対圧力) に維持した。

【0080】

(b) 攪拌速度を 570 rpm で維持した。

【0081】

得られた含フッ素エラストマーは 408 g であり、GPC で測定した重量平均分子量 M_w は 17.6 万、数平均分子量 M_n は 8.7 万、 M_w/M_n は 2.0 であった。また ^{19}F -MNR で測定した重合体の組成は VdF/HFP = 77.4

／22.6 (モル%) であった。

【0082】

実施例 2

参考例 1 と同じ攪拌装置を有する内容積 1.8 リットルの重合槽に、純水 968 g、参考例 1 で製造したシードポリマー粒子の水性分散液（濃度 16.3 重量%）17.4 g、およびマロン酸ジエチル 14.0 g を仕込み、系内をチッ素ガスで充分置換したのち減圧した。この操作を 3 回繰返し、減圧状態で VdF 117 g と HFP 508 g を仕込み、攪拌下に 80℃ まで昇温した。ついで、純水 17 g に溶解した APS 0.3 g をチッ素ガスにて圧入して重合を開始し、以下（a）および（b）の条件で重合を継続し、3 時間後に攪拌を止め、モノマーを放出して重合を停止した。

【0083】

重合開始前の気相部モノマー VdF/HFP 組成比（モル）は 36/64、終了時は 37/63 であった。

【0084】

（a）気相部分のモノマーの合計濃度を 6 モル／リットルに維持するために VdF/HFP（95/5 モル%）モノマー混合物を連続的に供給し、気相部分の圧力を 6 MPa（絶対圧力）に維持した。

【0085】

（b）攪拌速度を 570 rpm で維持した。

【0086】

得られた含フッ素エラストマーは 408 g であり、GPC で測定した重量平均分子量 M_w は 17.6 万、数平均分子量 M_n は 8.7 万、 M_w/M_n は 2.0 であった。また ^{19}F -MNR で測定した重合体の組成は VdF/HFP = 77.4/22.6 (モル%) であった。

【0087】

得られた含フッ素エラストマーは 411 g であり、GPC で測定した重量平均分子量 M_w は 10.7 万、数平均分子量 M_n は 4.3 万、 M_w/M_n は 2.5 であった。また ^{19}F -MNR で測定した重合体の組成は VdF/HFP = 76.9

／23.1 (モル%) であった。

【0088】

実施例 3

マロン酸ジエチルを 8 g、APS を 0.25 g としたこと以外は実施例 2 と同様に含フッ素エラストマーを製造した。

【0089】

重合開始前の気相部モノマー VdF/HFP 組成比 (モル) は 36/64、終了時は 36/64 であった。

【0090】

得られた含フッ素エラストマーは 429 g であり、GPC で測定した重量平均分子量 M_w は 14.6 万、数平均分子量 M_n は 6.8 万、 M_w/M_n は 2.1 であった。また ^{19}F -MNR で測定した重合体の組成は VdF/HFP = 76.8/23.2 (モル%) であった。

【0091】

比較例 1

初期モノマー仕込を VdF 125 g、HFP 450 g とし、マロン酸ジエチルを 4.0 g、APS を 0.15 g としたこと以外は実施例 1 と同様に含フッ素エラストマーを製造した。重合開始前の気相部モノマー VdF/HFP 組成比 (モル) は 42/58、終了時は 32/68 であった。

【0092】

得られた含フッ素エラストマーは 320 g であり、前記の方法で測定した重量平均分子量 M_w は 22 万、数平均分子量 M_n は 9.6 万、 M_w/M_n は 2.3 であった。また ^{19}F -MNR で測定した重合体の組成は VdF/HFP = 77.7/22.3 (モル%) であった。

【0093】

実施例 4～6 および比較例 2～3

実施例 1～3、比較例 1 で得られた含フッ素ポリマー、および G790 (ダイキン工業 (株) 製、含フッ素ポリマー) を用い、下記の配合、加硫条件にしたがって、含フッ素ポリマー組成物を得た。

【0094】

(標準配合)

含フッ素ポリマー	100重量部
ビスフェノールAF	2.17重量部
ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド	0.43重量部
高活性酸化マグネシウム	3重量部
カーボンブラックMT-C	20重量部
水酸化カルシウム	6重量部

【0095】

(標準加硫条件)

混練方法	: ロール練り
プレス加硫	: 170℃で10分間
オープン加硫	: 230℃で24時間

【0096】

得られた含フッ素ポリマー組成物を、前記評価法にしたがい評価した結果を表1に示す。

【0097】

【表 1】

表 1

	単位	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 2	比較例 3
ポリマームーニー粘度(121℃)		—	2.2	13.5	43	(未測定)
組成物ムーニー粘度 (ML1+10(100℃))		48.9	5.4	22.5	36	48
Mw/Mn		2.0	2.5	2.1	2.1	(未測定)
100%モジュラス	MPa	5.0	3.6	4.2	4.2	5
引張破断強度	MPa	13.7	11.1	13.6	13.4	14.2
引張破断伸び	%	241.7	250.0	251.7	260	226.7
硬度(ショアー A)ピーク値		75.7	75.6	74.1	73	72.8
圧縮永久歪(200℃×72hr)	%	10.6	19.3	14.3	10.6	17.4
キュラスト II型(170℃)	℃					
最低粘度(ML)	Kgf	0.11	0.01	0.04	0.08	0.11
加硫度(MH)	Kgf	3.18	0.80	2.08	3.09	3.43
誘導時間(T10)	分	4.20	8.20	4.70	3.50	3.00
最適加硫時間(T90)	分	5.70	16.40	5.90	4.70	3.80
キュラスト V型(170℃)	℃					
最低粘度(ML)	Kgf	1.2	0.1	0.4	1.11	—
加硫度(MH)	Kgf	18.1	11.3	15.5	17.49	—
誘導時間(T10)	分	4.90	5.50	5.00	4.25	—
最適加硫時間(T90)	分	6.30	6.50	6.00	5.56	—

【0098】

実施例 7～8

実施例 2 で得られたエラストマーを加工助剤として、含フッ素ポリマー（ダイキン工業（株）製、G716（100%））にブレンドした。混合割合は、重量比でそれぞれ加工助剤：含フッ素ポリマー＝1：4、1：1とした。また、加工助剤以外の配合割合、および加硫条件は、前記実施例 4～6 と同様である。

【0099】

得られた含フッ素ポリマー組成物を、前記評価法にしたがい評価した結果を表2に示す。

【0100】

【表2】

表 2

	単位	参考	実施例7	実施例8
配合				
実施例2のポリマー		—	20	50
G716		100	80	50
組成物ムーニー粘度 (100℃)		104.0	79.3	50.0
100%モジュラス	MPa	4.7	4.3	4.1
引張破断強度	MPa	13.9	13.2	12.1
引張破断伸び	%	251.7	248.3	245.0
硬度(ショアー A)ピーク値		72.9	71.9	73.2
圧縮永久歪 (200℃×72hr)	%	15.7	16.2	17.0
キュラストII型(170℃)	℃			
最低粘度(ML)	Kgf	0.21	0.12	0.05
加硫度(MH)	Kgf	4.30	3.60	2.20
誘導時間(T10)	分	2.65	3.10	3.85
最適加硫時間(T90)	分	3.65	4.10	5.10

【0101】

本発明の加工助剤と含フッ素ポリマーを1:1(重量比)で配合することにより、コンパウンドムーニー粘度が104から50に低下したにもかかわらず、圧縮永久歪は15.7%から17.0%へわずかに低下するのみであった。

【0102】

【発明の効果】

本発明の製造方法によれば、分岐鎖が少なくかつ高温での重量変化の少ない(熱分解や揮発が少ない)含フッ素ポリマーであって、実質的に組成分布がない含

フッ素ポリマーを得ることができる。

【0103】

また、前記製造方法を用いて、従来知られていないほど低粘度であるにもかかわらず加硫効率が高く、成形加工性に優れ、しかも圧縮永久歪みが低い加硫物を与える含フッ素ポリマーおよびその組成物を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 分岐鎖が少なくかつ高温での重量変化の少ない（熱分解や揮発が少ない）含フッ素ポリマーの製造方法であって、実質的に組成分布がない新規な方法を提供する。また、前記製造方法を用いて、従来知られていないほど低粘度であるにもかかわらず加硫効率が高く、成形加工性に優れ、しかも圧縮永久歪みが低い加硫物を与える含フッ素ポリマーおよびその組成物を提供する。

【解決手段】 反応槽内の反応系が気相部分を有し、重合時の圧力を 4 MPa 以上、追加モノマーを特定の組成重量比とする含フッ素ポリマーの製造方法である。また、前記製造方法により得られた含フッ素ポリマー、加硫剤および加硫促進剤からなる含フッ素ポリマー組成物である。

【選択図】 なし

特願 2002-215532

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002853]

1. 変更年月日
[変更理由]
住 所
氏 名

1990年 8月22日
新規登録
大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
ダイキン工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.